



(19)

(11) Publication number:

55129341 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **54038092**

(51) Int'l. Cl.: **G03C 1/71 C08L 61/10 G03F 7/08 H01I 21/302 G03C 1/52**

(22) Application date: **29.03.79**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **07.10.80**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **KUBO KEIJI
ISHIHARA TETSUO**

(74) Representative:

(54) PHOTORESISTIVE COVERING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the coating properties of a photosensitive composition prepared by blending an alkali-soluble phenol-formaldehyde resin with a photosensitizer and enhance the coat characteristics of the resulting film by adding a specified resin such as epoxy resin.

CONSTITUTION: To a photosensitive composition prepared by mixing a photosensitizer such as 4,4'-diazidophenylamine and an alkali-soluble phenol-formaldehyde resin such as phenol-novolak resin in a ratio of about 1:0.5W6 by wt. is added 5W40wt%, preferably 7W30wt% of one or more kinds of resins selected from epoxy resin preferably having a MW of about 500 or less, butyral resin preferably having a butyral conversion degree of about 60W70mol% and obtained from polyvinyl alcohol having an average polymerization degree of about 250W2,000, acrylic resin, preferably acrylic acid-acrylic acid ester copolymer, and butyl-etherified phenol resin, preferably butyl-etherified resol type phenol resin.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-129341

⑬ Int. Cl.³

G 03 C 1/71

C 08 L 61/10

G 03 F 7/08

H 01 L 21/302

G 03 C 1/52

識別記号

103

府内整理番号

6791-2H

7455-4J

7267-2H

6741-5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月7日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 感光性被覆組成物

⑯ 特 願 昭54-38092

⑰ 出 願 昭54(1979)3月29日

⑱ 発明者 久保圭司

尼崎市次屋字林シ238

⑲ 発明者 石原哲男

伊丹市昆陽字佐藤前22の1

⑳ 出願人 ダイセル化学工業株式会社

堺市鉄砲町1番地

㉑ 代理人 弁理士 野河信太郎

明細書

1.発明の名称

感光性被覆組成物

2.特許請求の範囲

i. 感光化剤とアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂を含有する感光性組成物において、該組成物中にエポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂及びブチルエーテル化フェノール樹脂より選ばれる少なくとも1種の添加剤を5~40重量%含有することを特徴とする感光性被覆組成物。

3.発明の詳細な説明

本発明は、感光化剤、アルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂及び添加剤からなる改良された塗工性及び良好な被膜を与える感光性被覆組成物に関するものである。

従来アルミニウム、亜鉛の如き金属板の支持体上に感光性材料として、アゾ化合物、0-キノ

ンジアゾド化合物又は有機溶剤可溶性ジアゾ化合物と、且つアルカリ水溶液で現像可能なフェノールホルムアルデヒド樹脂を含む溶液を塗布し、印刷版として使用する方法は公知である。また、上記の感光性被覆組成物は、金属メッキ用、あるいは金剛、セラミック、ガラス等のエッチング用のフォトレジストとしても利用される。

しかしながら、フェノールホルムアルデヒド樹脂を使用したこの種の公知の被覆組成物は、フェノールホルムアルデヒド樹脂の重合度が低いために塗工に当つて溶液粘度を上げることができず塗工性に劣り、また、この被覆組成物より得られる被覆層は、被覆が脆いこと、引抜き傷が付き易いこと、耐摩耗性に劣ること、基質の金剛板に対する接着性が悪いこと(接着性が悪いと、例えばフォトレジストのエッチングの際にアンダーカットのレリーフしか得られない等の不都合が生じる)、ピンホールが多い等の被膜特性上の欠点を有していた。

これを改良する目的で、ポリ酢酸ビニル、エチ

(1)

(2)

ルセルロース、アセチルブチルセルロース等の親油性高分子化合物やフタル酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類等の可塑剤を添加することが行われている。しかし、前記の如き高分子化合物は塗工工程において使用する有機溶剤への溶解性に限度があり、一定量以上加えても溶解せず、また前記可塑剤は現像液に溶解しやすいので多量に用いると、残存させるべき部分までも溶解してしまい、うまく現像することができない。このようなことから、これらの添加剤は、いずれも感光性組成物全量に対して1～5重量%の範囲でしか用いることができず、上記塗工性や被膜特性上の問題を充分に解決するには至っていない。

本発明の発明者らは上記のような欠点を改善するために銳意検討の結果、通常の感光化剤とアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂を含有する感光性組成物に、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂及びブチルエーテル化フェノール樹脂(これらは、いずれもフェノールホルム

(3)

アルデヒド樹脂との相溶性が優れている)から選ばれる少なくとも1種を添加した組成物とすることにより、塗工性が改良され、また、この組成物より得られる被膜層の被膜は柔軟性に富み、引摺き傷が付き難く、耐摩耗性が改良され、^{基質との接着性に優れ、} 11字挿入
ビンホールが非常に少なく均一で美麗である等の優れた被膜特性を示すことを見い出し本発明に到達した。

即ち、本発明は、感光化剤とアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂を含む感光性組成物に、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂及びブチルエーテル化フェノール樹脂より選ばれる少なくとも1種の添加剤を5～40重量%添加してなる感光性被膜組成物を提供するものである。

本発明の感光性組成物に用いることのできる感光化剤としては、ヤロミラ・コサ(Jaromir Kosar)著 [Light-Sensitive Systems; John Wiley & Sons Incorporation] の第321～352頁に記載されているアジド化合物、0-キノンジアジド化合物及びシアゾ化合物(有機溶剤

(4)

可溶)等が挙げられる。その代表的なものを例示すれば下記の通りである。

(i) アジド化合物: 4, 4'-ジアジドジフェニルアミン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアジドジフェニル、4, 4'-ジアジドスチルベン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ジ-(4'-アジドベンザル)シクロヘキサン、1-アジドビレン

(ii) 0-キノンジアジド化合物: 1, 2-ベンゾキノンジアジド(2)-4-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド(2)-5-スルホン酸とフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエスタル、1, 2-ベンゾキノンジアジド(2)-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド(2)-5-スルホン酸とポリヒドロキシフェノールまたは2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとのエステル

(iii) シアゾ化合物: p-シアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合生成物とp-トル

(5)

エンスルホン酸または2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸との反応生成物

本発明の感光性組成物に用いることのできるアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、通常のフェノールノボラック樹脂、マークレゾールノボラック樹脂、カシュー葉性ノボラック樹脂、アルキルフェノールとフェノール等との共縮合ノボラック樹脂等が適当である。これらは、単独で用いるのみでなく、混合してもさしつかえない。

本発明の感光性組成物中の感光化剤とアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂との混合割合は、感光化剤により異なるが、一般的には、重量比が2:1～1:6の範囲が好ましい。

本発明の組成物に添加される添加剤としては、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂及びブチルエーテル化フェノール樹脂がある。

エポキシ樹脂としては通常の市販のものが使用

(6)

できるが、常温で液状で、分子量500以下のものが好ましい。例えば、常温で液状で、分子量500以下のビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノール又はレゾルシンとエピクロルヒドリンとの縮合体が好ましいものとして挙げることができる。市販の商品としては、例えばシエル化学社製のエピコード8.1.5、エピコード8.2.7、エピコード8.2.8等が好ましいものとして挙げられる。

ブチラール樹脂としては、市販の有機溶剤可溶性のブチラール樹脂なら全てのものが使用可能であるが、好ましくは、平均重合度250～2000のポリビニルアルコールから得られるブチラール化度60～70モル%のものがよい。

アクリル樹脂としては、アクリル酸とアクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等との共重合体が好ましい。これらの共重合体は、アクリル酸含量が多くなるとアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、このような

(7)

や用途によって染料や増感剤等を含有することができる。

本発明の感光性被覆組成物は、前記した混合成分を有機溶剤に加え、溶解させることによって調製することができる。この場合の有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、セロソルブ(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等)、ジオキサン等が単独あるいは混合溶媒として用いられる。

このようにして調製した塗布液は、従来公知の方法、例えばロール塗布法、エアナイフ塗布法、浸漬法、回転塗布法、スプレー塗布法等によって種々の基板上に塗布し、乾燥せしめることによって感光性被覆層を形成せしめる。かかる基板としては、アルミニウム、亜鉛、銅等のような金属板、ポリエチレンテレフタレート、ポリステレン、ポリアロビレン等のようなプラスチックフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着され

(8)

アクリル樹脂の添加によって組成物全体の溶解性が増加するので現像性に悪影響を及ぼすので、アクリル酸含量が数重量%以下のものが好適に使用される。また、適度の平均重合度のものが用いられ、30°Cにおける粘度(バルク)が3000～6000cpのものが好ましい。

ブチルエーテル化フェノール樹脂としては、熱反応型のフェノールホルムアルデヒド樹脂(レゾール型フェノール樹脂)をブチルエーテル化したもののが用いられる。

本発明において、感光性組成物に添加するエポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂及びブチルエーテル化フェノール樹脂より選ばれる少なくとも1種の量は、感光材料の現像性に悪影響を与えない程度にとどめるべきであり、一般的には感光性組成物に対して5～40重量%、好ましくは7～30重量%の範囲である。5重量%より少ないと添加の効果が得られず、40重量%より多く添加するとアルカリ現像性が損なわれる。

又、本発明の組成物は、その成分化合物の種類

(9)

た紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

本発明の感光性被覆から得られる感光材料はカーボンアーチ灯、水銀灯、キセノンランプ、タンクスステンランプ等の光源により露光されたのち、現像液で処理する。現像液としては、基本的には従来から公知のアルカリ溶液が使用される。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、第3リン酸ナトリウム等のアルカリ類やエタノールアミンのような塩基性溶剤等の水溶液がある。これらのアルカリ水溶液は単独あるいは混合して用いることができる。更に必要な場合には、これらのアルカリ水溶液にある種の有機溶剤、例えばベンジルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ等を加えることも可能である。又、特に必要な場合は現像液の中に界面活性剤を添加することもできる。

次に実施例を挙げて本発明を例証する。

実施例1 及び 比較例1

感光化剤(1,2-ナフトキノンジアジド(2)-5

(10)

アルカリ可溶性エノールノボラック樹脂 10 g
 エポキシ樹脂(エビコート828、シエル 3 g
 化学社製)
 溶剤(メチルエチルケトン/メチルセロソ
 ルブアセテート = 2/1) 100 g
 なおエビコート828は市販のビスエノール
 系エポキシ樹脂で下記の性状を有する。
 融点(デュランス水銀法) : 常温で液状
 色(ガードナー、25°C) : 2 max
 粘度(ボイズ、25°C) : 110~150
 エボキサイド当量 : 182~194
 分子量 : 約355

03

接着性、引抜き傷の付き難さ、耐摩耗性、皮膜の柔軟性、ピンホール発生率等で優れていた。

実施例2

感光化剤(1,2-ナフタキノンジアジド(2)-5
 -アルカリ可溶性エノールノボラック樹脂 7 g
 ヒドロキシフェノールとの組合物) 7 g
 アルカリ可溶性エノールノボラック樹脂 7 g
 プチルエーテル化エノール樹脂 4 g
 溶剤(メチルエチルケトン/メチルセロソ
 ルブアセテート = 2/1) 100 g

実施例1と同様な操作により同様の良い結果が得られた。

実施例3

2,6-ジ-(4-アジドベンザル) 2 g
 -シクロヘキサン
 アルカリ可溶性エノールノボラック樹脂 10 g

上記組成物溶液をフィルターで戻過したものを
 スピンナー塗布機でシリコンウェーハー上に塗布し、
 70°Cで10分間空気乾燥器中で乾燥した。乾燥
 後、超高压水銀灯を光源としてオガマスクを通し
 て1分間露光した。光の照射されたウェーハーは4
 モ第3リン酸ナトリウム液(液温25°C)に浸漬し
 現像した。その結果、優れた解像力を有するバ
 ターンが得られた。これをフッ化アンモニウムで
 フォトレジストをエッティングしたが、接着性がよ
 いためにアンダーカットがほとんどない解像力の
 優れたレリーフを得た。

また、ひび割れやピンホールもなく引抜き傷が
 付き難く、耐摩耗性に優れ、皮膜の柔軟性も認め
 られた。

次に実施例1における本発明組成物の比較例と
 して実施例1のエポキシ樹脂を使用せず、その他
 は全て上記実施例1と同様に配合して得た従来の
 組成物をシリコンウェーハー上に塗布し、露光、現
 像及びエッティングを行つた。得られたレリーフを
 比較したところ、実施例1のレジスト材料の方が

04

ブチラール樹脂(エスレックスBLS, 2 g
 積水化学製)

溶剤(エチルセロソルブアセテート/トルエン/
 酢酸ブチル = 2/1/1) 100 g

上記組成物溶液をフィルターで戻過したものを
 ロール塗布機で、予め表面処理された写真凸版用
 亜鉛板に塗布し、80°Cで20分間空気乾燥器中
 で乾燥した。乾燥後、超高压水銀灯を光源として、
 ポジフィルムを通して2分間密着露光した。これ
 を水酸化ナトリウム0.3モを含む現像液に浸漬し、
 25°Cで現像し、水洗すると、解像力の優れたレ
 ジスト像が得られた。引抜いて、10モ硝酸でエ
 ッティングを行つたところ、アンダーカットはなく、
 接着性の良好なことが判明した。ブチラール樹脂
 を添加した組成物は、未添加のものに比べ、得ら
 れる感光性被膜及び現像、エッティング後のレジス
 トの接着性及び強度、引抜き傷の付き難さ、皮膜
 の柔軟性、耐摩耗性等が向上していた。

05

実施例 4

光増感剤(実施例 1 と同じ) 5g

アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂 10g

アクリル樹脂(アロン SP-9001, 1.5g

東亜合成製)

溶剤(メチルエチルケトン/メチルセロソ

ルブアセテート=2/1) 100g

実施例 1 と同様の操作により同様の良い結果を得た。

実施例 5

赤色有機着色染料を含有するアルコール可溶性ポリアミドからなる有機被覆層を乾燥した厚さ20μになるように、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに被覆した。実施例 1 の感光性組成物を得られたポリアミド層に乾燥した厚さ3μに被覆して感光性フォトレジスト層を形成させた。この感光性シート材料を、3kW 超高圧水銀灯の光源から1.0mの距離で、ネガフィルムを通して

05

50秒間露光し、5%メタケイ酸ナトリウム水溶液で2分間現像し、現像後水洗した。

次に、トルエンスルホン酸ナトリウム、アルコール及び水からなる処理液を浸ませた脱脂綿で現像したシート材料を駐くことにより、ポリアミド層をフォトレジスト層の開放画像領域でポリエチルフィルムからきれいに除去できた。得られた画像材料は写真製版のための製版用マスターとして有用であった。

実施例 6

2,6-ジ-(4-アジドベンザル)-

4-メチルシクロヘキサン 2g

アルカリ可溶性クレゾールノボラック樹脂 10g

エポキシ樹脂(実施例 1 と同じ) 0.5g

ブチラール樹脂
(エスレクス BMS、積水化学製) 1g

溶剤

(エチルセロソルブアセテート/トルエン/
酢酸ブチル=2/1/1) 100g

06

上記組成物を用いて実施例 3 と同様の操作を行い、良好な結果を得られた。

実施例 7

光増感剤(実施例 1 と同じ) 5g

アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂 10g

ブチルエーテル化フェノール樹脂(実施例 2 と同じ) 3g

アクリル樹脂(実施例 4 と同じ) 1g

ブチラール樹脂(実施例 3 と同じ) 0.5g

溶剤 100g

(メチルエチルケトン/メチルセロソルブアセテート/酢酸ブチル=4/2/1)

上記組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行い、良好な結果を得た。

代理人 弁理士 野河信太郎